

密云水库沉积物中重金属形态分析及风险评价

乔敏敏¹, 季宏兵^{1,2*}, 朱先芳¹, 陈 岩¹

(1.首都师范大学资源环境与旅游学院 首都圈生态环境过程重点实验室, 北京 100048; 2.北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:为研究北京市密云水库沉积物中重金属的总量以及形态分布特征,采用富集因子法和风险评价准则法(RAC)探讨其污染程度。结果表明,各重金属元素的平均含量均超过北京市土壤背景值,重金属元素有一定的富集。相关性分析表明,Zn、V、Cu、Mn、Pb、Ni含量之间呈显著正相关($P<0.01$),说明这些元素有着相同的人为和自然污染源。形态分析表明,Cu、Ni的残渣态分别占总量的71%、72%,其次有机结合态为17%、14%;Mn残渣态为45%,铁锰氧化物结合态占22%,碳酸盐结合态为18%;其他重金属均以铁锰氧化物结合态和残渣态为主,平均含量占总量的80%以上。RAC评价结果显示,Mn(除采样点18)处于中等风险甚至高风险等级,Pb、Zn、Cu处低风险到中等风险级,Ni、V、Cr、Ti的潜在生态风险较低。研究结果将为北京市密云水库保护、人体健康安全保护措施的制定提供科学依据。

关键词:密云水库;沉积物;重金属;形态;风险评价编码(RAC)

中图分类号:X820.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2013)07-1423-09 **doi:**10.11654/jaes.2013.07.020

Fraction Distribution and Risk Assessment of Heavy Metal in Sediments of Miyun Reservoir

QIAO MIN-min¹, JI Hong-bing^{1,2*}, ZHU Xian-fang¹, CHEN Yan¹

(1.The Key Laboratory of Metropolitan Eco-Environmental Processes, College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing 100048, China; 2.Civil & Environmental Engineering School, University of Sciences & Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract: Contents and spatial distribution of heavy metals in the sediments of Miyun Reservoir in Beijing were researched in this article, and the degree of pollution was analyzed by the method of Enrichment Factor and Risk Assessment Code(RAC). The results showed that the average contents of all heavy metals were higher than the background values of Beijing soils, and heavy metals appeared certain enrichment. Correlation analysis showed that significant correlations existed among Zn, V, Cu, Mn, Pb, Ni($P<0.01$), and it indicated that these elements have the same man-made and natural sources of pollution. The analysis of chemical speciation showed that the residual fraction for Cu and Ni accounted for 71%, 72% of the total contents, respectively. And then the organic matter fraction was 17%, 14%. The residual form for Mn accounted for 45%, Fe-Mn oxides fraction was 22%, and bound to carbonates fraction was 18%. Other heavy metals were dominated by Fe-Mn oxides fraction and residual fraction, they accounted for more than 80% of the total contents. The RAC showed that Mn(except the sampling point 18) posed a medium ecological risk or high ecological risk, and the potential ecological risk of heavy metals (Pb, Zn, Cu) was from low risk to a medium ecological risk level, whereas Ni, V, Cr and Ti posed low risk. The results of the study will provide a scientific basis for the protection of Miyun Reservoir and the establishment of measures for people's health and security.

Keywords: Miyun Reservoir; sediments; heavy metals; speciation; risk assessment code(RAC)

沉积物是水生生态系统的重要组成成分^[1],它是重金属、有机污染物、营养物等物质的重要积蓄库^[1-3],

在合适的环境条件下,如pH值、氧化还原电位、盐度、温度等条件变化时,水源水库沉积物中重金属等污染物会通过一系列的物理、化学、生物过程释放到上覆水体中^[4]。由于重金属的危害持久性、生物毒性及富集效应等,水体沉积物中重金属引起的环境污染问题日益受到关注^[5]。

近年来,国内一些学者就密云水库沉积物重金属

收稿日期:2012-12-24

基金项目:国家自然科学基金项目(No.41173113);中国科学院百人计划项目

作者简介:乔敏敏(1986—),女,山西吕梁人,硕士研究生,主要从事环境地球化学研究。E-mail:qiaominmin1987@163.com

*通信作者:季宏兵 E-mail:jih_0000@126.com

总量及风险评价进行了分析,但对重金属赋存形态的研究鲜见报道^[6-8],而重金属元素的生物活性和毒性,对环境的危害程度以及自身在生态环境中的迁移转化与其在环境中的赋存形态密切相关^[9]。因此,对沉积物重金属的研究不仅要关注总量,更要关注其形态分量,特别是有效态、可交换态^[10]。

北京是我国严重缺水的城市之一,而密云水库是北京市唯一的地表水水源地,水库沉积物是水库重金属和营养物质的重要积蓄库,因此密云水库的水质直接影响到北京市居民的用水质量和健康安全^[8]。本文采集了密云水库内表层沉积物样品,研究了重金属分布特征、富集规律、来源以及形态特征,并用 RAC 风险准则和富集因子法评价重金属污染状况,旨在为北京市密云水库保护、水环境安全、人体健康安全保护措施的制定提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

密云水库 1958 年 9 月兴建,1959 年汛期拦洪,1960 年基本建成。1997 年官厅水库因富营养化严重失去饮用水功能,密云水库便成为北京市唯一的地表水水源地。水库流域上游地形西北高,东南低,属侵蚀构造地貌。主要的入库河流为潮河、白河,以及清水河、白马关河等季节性河流。密云水库上游金矿、铁矿资源丰富,北京怀柔区境内的白河上游分布着得前安岭铁

矿和得田沟、崎峰茶金矿(现已关闭)、后安岭金矿(现已关闭)等开采区。北京密云区境内的白马关河分布着西坨古金矿(现已关闭)、冯家峪铁矿区;牯牛河流域分布着西坨古废弃炼厂、陈家峪金矿区(现已关闭);潮河流域分布着安子沟铁矿(现已关闭)、放马峪铁矿等开采区^[11]。水库上游潮白河流域存在着众多旅游风景区以及休闲度假村。矿山活动、废弃尾砂以及生活污水直接排放势必会对区内水系造成一定的影响。

1.2 样品采集

于 2011 年 4 月在密云水库 22 个采样点(图 1)采用抓斗式采样器采集 0~10 cm 表层沉积物样品。各样点取样 3 次,混合均匀取 1 kg 保存于洁净的聚乙烯封口袋中,运回实验室后 4 ℃ 保存备用。样品经 55 ℃ 干燥至恒重,研磨、过 200 目筛后待分析。

1.3 样品分析测定

重金属总量按国家地质实验测试中心标准 Q/GD001-2002 岩石、土壤、水系沉积物中微量元素密闭溶样-电感耦合等离子发射光谱法(ICP-OES)测定。用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-OES)测定 Cd、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、V、Ti、Zn, 原子荧光光谱(AFS-920,北京吉天)测 As、Hg。

取一定量过筛样品,用 1 mol·L⁻¹ 盐酸除去无机碳,经烘箱 60 ℃ 烘干后,用带有固体模块的 Liqui TOC 仪(Elementar, Germany)测定土壤总有机碳含量^[12]。

重金属形态提取顺序如下:

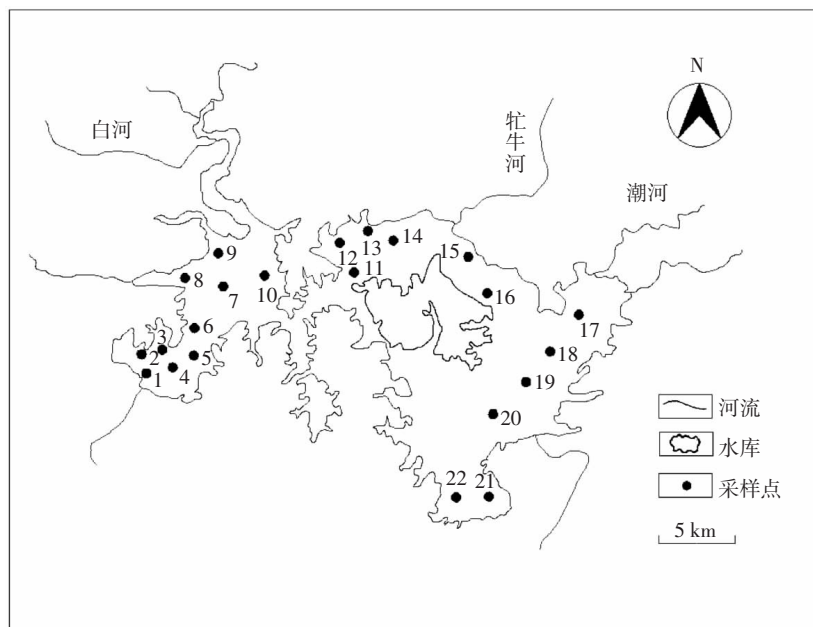


图 1 研究区域及采样点位置示意

Figure 1 Study area and sampling sites

①可交换态(F1)。取经过干燥、过筛的底泥样品 1.0 g 于 100 mL 锥形瓶中,加入 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MgCl_2 溶液(稀氨水和稀盐酸调节 pH 7.0)10.0 mL,不断振荡下萃取 1 h, $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 30 min,用试剂空白,原子吸收测定上层清液中各金属的浓度。

②碳酸盐结合态(F2)。将上步离心分离后所得的残渣全部转入一个 100 mL 锥形瓶中,加入 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COONa 溶液(1:1 的 CH_3COOH 调节 pH5.0)10.0 mL,萃取 5 h, $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 30 min,用试剂空白,原子吸收测定上层清液中各重金属的浓度。

③铁锰氧化物结合态(F3)。将上步离心残渣全部转入一个 100 mL 锥形瓶中,加入 $0.004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 溶液(体积分散 25%的 CH_3COOH 定容)20.0 mL,水浴保温(96 ± 3) $^{\circ}\text{C}$,间歇搅拌,萃取 6 h, $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 30 min,试剂空白,原子吸收测定上层清液中各重金属的浓度。

④有机物结合态(F4)。将上步离心残渣全部转入一个 100 mL 锥形瓶中,加入 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 3.0 mL 和 30% H_2O_2 (HNO_3 调节 pH2.0)5.0 mL,水浴保温(85 ± 2) $^{\circ}\text{C}$,间歇搅拌,萃取 2 h;再加 30% H_2O_2 (HNO_3 调节 pH2.0)3.0 mL,水浴保温(85 ± 2) $^{\circ}\text{C}$,间歇搅拌条件下,萃取 3 h;冷却后,加入 $3.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (25% HNO_3 定容)5.0 mL,并继续振荡 30 min; $3000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 30 min,试剂空白,原子吸收测定上层清液中各重金属的浓度。

⑤残渣态(F5)。重金属总量减去前 4 种形态之和,最后用 ICP-OES(Varian 720ES, USA)测定^[13]。

1.4 数据处理

沉积物中金属元素的相关性分析采用统计软件

SPSS16.0 完成,其他制图均采用 Origin8.0 软件绘制。

为确保结果的准确性,分析过程中测试了水系沉积物标准参考样品 GBW07309(GSD-9)中重金属元素的含量,且各元素的分析误差在 5%的范围以内。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中重金属的空间分布

由表 1 可见,密云水库表层沉积物的重金属含量存在很大差异。As、Hg、Cd、Cr、Cu 含量范围分别为 7.43~13.47、0.03~0.32、0.22~0.33、62.27~97.72、15.80~60.54 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Mn、Ni、Pb、V、Ti、Zn 含量范围分别为 503.69~1 379.14、20.43~56.35、15.27~46.25、78.81~131.66、3 075.36~4 470.29、56.54~148.06 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。各元素平均含量排序为 $\text{Ti} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{As} > \text{Cd} > \text{Hg}$ 。

将重金属元素与北京市土壤背景值^[14-15]比较发现:其平均含量都超过北京市土壤背景值,其中, Hg 是北京市土壤背景值的 3.3 倍, Cr、Cd、Cu、Mn 分别是 2.6、2.5、2.0、1.8 倍。廖海军研究发现密云水库周边及其上游土壤重金属污染以 Hg 和 Cr 为主,部分地区受 Cr 轻度污染^[6],这与本研究中 Hg、Cr 在沉积物中的累积一致。高彦鑫分析了密云水库上游铁矿开采区和金矿开采区土壤样品中 Cd、Mn、Zn、Cu、Pb、Ni、V、Cr 的总量,得出该区域土壤中 Cr、Cd、Cu 的总量平均值分别超出北京市土壤背景值的 6.7、6.6、6.5 倍,这与本文中 Cr、Cd、Cu 的富集程度顺序相一致^[16]。

就空间分布而言, Cd、Pb、V、As、Mn 高值出现在水库西南部, Cr、Ni、Hg 和 Zn 类似,高值出现在水库中部, Cu 和 Ti 在水库的东南部(点 21、22)含量最高。西

表 1 密云水库中表层沉积物的重金属含量($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 1 Contents of heavy metals in sediments of Miyun Reservoir($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

元素	范围	平均值	变异系数	标准差	世界页岩平均值	北京土壤背景值
As	7.43~13.47	10.51	19%	2.02	13	7.09
Hg	0.03~0.32	0.1	68%	0.07	0.4	0.03
Cd	0.22~0.33	0.3	11%	0.03	0.3	0.12
Cr	62.27~97.72	77.86	13%	10.12	90	29.8
Cu	15.8~60.54	38.02	35%	13.17	45	18.7
Mn	503.69~1079.1	920.17	30%	271.46	850	514
Ni	20.43~56.35	38.78	25%	9.86	68	26.8
Pb	15.27~46.25	29.29	29%	8.4	20	24.6
V	78.81~131.66	108.53	16%	17.61	130	82.4
Ti	3 075.4~4 470.3	3 952.4	10%	414.87	4600	3800
Zn	56.54~148.06	106.82	27%	28.87	95	57.5
TOC/%	0.44~3.05	1.64	46%	0.01	—	—

南部、东南部含量较高是因为此处有入库河流白河分布以及重金属随水动力作用减弱,在悬浮颗粒物的作用下沉积。中部位置的含量高是由于牯牛河流域存在较多的金矿尾矿堆放点,而金矿尾矿中含有大量的重金属元素,这些重金属元素随雨水和河水进入密云水库,使得重金属元素含量超出土壤背景值数倍。

2.2 重金属元素相关分析

表 2 列出了密云水库沉积物中重金属之间的 Pearson 相关性分析结果。可以看出,Zn、V、Cu、Mn、Pb、Ni 含量之间存在显著正相关($P<0.01$),表明这些元素有着相同的人为和自然污染源。Mn 与 Cd、Cr、Pb 与 As、V 与 As、Cd、Zn 与 Cd、Cr 之间相关性不显著,表明每组的元素可能有相同或者相似的来源。Ti 与所有其他重金属元素呈负相关关系,表明 Ti 与其他元素来源不同。Hg 与其他重金属,TOC 和重金属元素相关性不明显。

2.3 重金属形态分布及特征

研究表明,重金属对环境的危害程度不仅与总量有关,更大程度是由其在环境介质中的赋存形态决定^[17-20]。为更准确地了解重金属的生物有效性和潜在环境风险,分析了水库沉积物中重金属的可交换态(F1)、碳酸盐结合态(F2)、铁锰氧化物结合态(F3)、有机结合态(F4)和残渣态(F5)5 种形态的分布(图 2)。

由表 3 可知,Mn 的可交换态百分比为 8 种元素中最大,占总量的 1.19%~17.74%,平均 8.25%,其他元素较低。碳酸盐态百分比最大的元素是 Mn,占总量的 6.79%~30.86%、平均 17.62%,其次是 Pb,占总量的 3.42%~20%,平均 8.16%,其他元素较低。可交换态

多为吸附在黏土、腐殖质及其他成分上的金属,对环境变化敏感,在中性条件下即可被释放出来,易于迁移转化,被生物吸收;碳酸盐结合态由于与碳酸盐矿物形成的共沉淀结合形态,对 pH 敏感,在酸性条件下容易释放^[21]。

铁锰氧化物结合态是重金属元素被铁锰氧化物包裹或本身就成为氢氧化物沉淀的一部分,属于较强的离子键结合的化学形态,但在水体氧化还原电位降低或水体缺氧时易释放出重金属元素,对水体造成二次污染^[21];本研究中铁锰氧化物结合态组成,较高的金属为 Pb、Mn、Zn,分别占其总量的 11.8%~53.41%、7.13%~36.5%、4.04%~27.42%。Pb 的铁锰氧化物结合态百分比为 8 种元素中最大,这是因为土壤中 Fe、Mn 的氢氧化物对 Pb^{2+} 有很强专项吸附能力^[22-24];Mn 可能有相当一部分以还原态 Mn^{2+} 存在,因为在大多数天然水体中 Mn^{2+} 的氧化过程比 Fe^{2+} 慢得多^[9];Zn 在沉积物中与铁锰氧化物相结合具有高稳定常数^[25]。

有机结合态是重金属元素与有机质活性基团或硫离子结合的部分,只有在强氧化条件下才可能分解^[21]。有机结合态 Cu 远高于其他元素,占总量的 2.86%~67.88%,这可能与 Cu 易于与有机质中腐植酸结合形成难分解的有机络合物和硫化铜等难分解的矿物性质有关^[26-28],Cu、Ni 和 Pb 有机结合态高于铁锰氧化物结合态,Cr 这两种相态组成相当,其他重金属有机结合态远低于铁锰氧化物结合态。

所有重金属(除 Mn 外)以残渣态占绝对优势(平均值>50%),其中 Ti 和 Cr 几乎以残渣态形式存在(平均值>91%),残渣态性质十分稳定,潜在生态风险较低。

表 2 重金属含量与总有机碳之间的相关系数
Table 2 Correlation coefficients of heavy metals and TOC

	As	Hg	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Ti	Zn	TOC
As	1	0.277	0.194	0.356	0.395	0.323	0.394	0.494*	0.442*	-0.303	0.387	0.794**
Hg		1	-0.439*	0.026	-0.067	-0.035	-0.013	-0.047	-0.073	-0.054	0.003	0.374
Cd			1	0.138	0.508*	0.448*	0.37	0.601**	0.469*	-0.510*	0.429*	0.057
Cr				1	0.595**	0.437*	0.781**	0.421	0.521*	-0.279	0.447*	0.271
Cu					1	0.812**	0.871**	0.812**	0.931**	-0.522*	0.866**	0.272
Mn						1	0.774**	0.714**	0.891**	-0.541**	0.813**	0.235
Ni							1	0.726**	0.817**	-0.580**	0.846**	0.307
Pb								1	0.841**	-0.682**	0.764**	0.323
V									1	-0.438*	0.870**	0.292
Ti										1	-0.523*	-0.375
Zn											1	0.262
TOC												1

注:* 表示在 0.05 水平上具有显著相关性;** 表示在 0.01 水平上具有显著相关性。

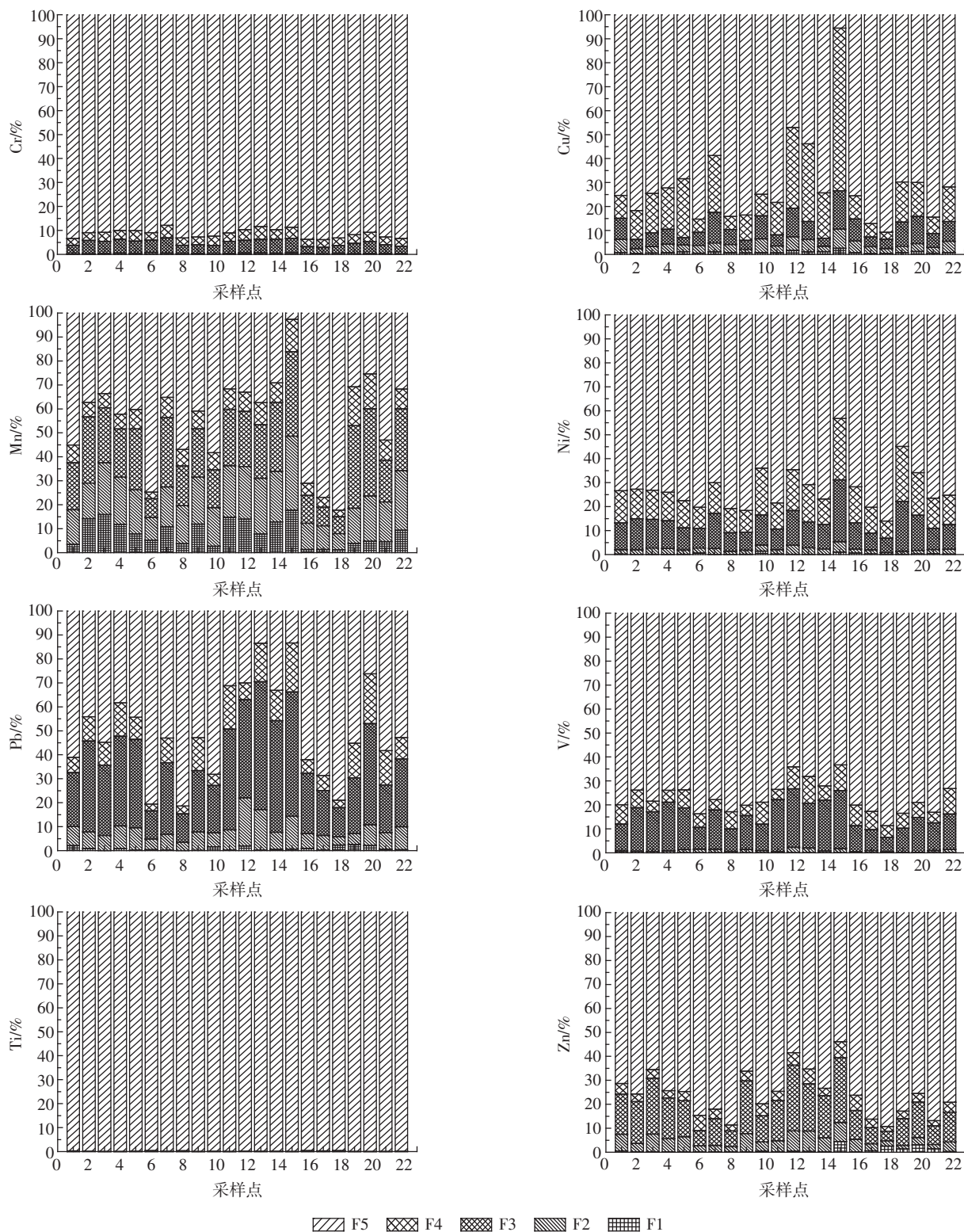


图2 沉积物重金属元素形态含量分布百分比

Figure 2 Distribution of various fractions of heavy metal in sediments

沉积物中重金属元素的迁移能力大小可以通过迁移系数来描述,迁移系数由可交换态占总量的百分比决定^[29-30]。迁移系数从大到小为 $Mn > Cu > Pb > Zn >$

$Ni > Cr > V > Ti$, 其中: Mn 迁移能力最强, 系数为 0.08; Cu 、 Pb 、 Zn 次之, 约为 0.01; Ti 的迁移系数 ≈ 0.0002 , 几乎不迁移。

表 3 密云水库中表层沉积物的形态分布

Table 3 Distribution of fraction of heavy metals in sediments of Miyun Reservoir

重金属形态	参数	元素							
		Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	V	Ti	Zn
可交换态	平均值/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.04	76.67	0.3	0.09	0.23	0.05	0.08	0.76
	标准差/ $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	0.06	55.21	0.11	0.09	0.22	0.02	0.09	1.06
	变异系数	124%	72%	37%	100%	96%	34%	116%	139%
	百分比均值/%	0.06	0.89	8.25	0.28	0.87	0.05	<0.01	0.77
碳酸盐结合态	平均值	0.28	157.5	1.22	0.78	2.23	1.02	0.16	4.82
	标准差	0.12	59.14	0.23	0.25	0.82	0.51	0.23	2.44
	变异系数	45%	38%	19%	32%	37%	50%	143%	51%
	百分比均值/%	0.36	3.67	17.62	2.1	8.16	0.97	<0.01	4.74
铁锰氧化物结合态	平均值	3.52	197	2.5	4.31	8.66	16.2	0.57	15.14
	标准差	0.89	93.12	0.95	1.43	4	5.99	0.22	7.07
	变异系数	25%	47%	38%	33%	46%	37%	38%	47%
	百分比均值/%	4.56	7.37	21.77	11.65	30.36	15.03	0.02	14.76
有机结合态	平均值	2.84	69.7	5.56	4.99	3.06	7.2	4.02	4.09
	标准差	0.51	33.19	3.05	1.27	1.68	1.63	6.15	1.14
	变异系数	18%	48%	55%	25%	55%	23%	153%	28%
	百分比均值/%	3.68	16.83	7.84	13.61	10.52	6.91	0.1	4.07
残渣态	平均值	71.17	419.3	28.45	28.61	15.11	84.06	3948	82.01
	标准差	9.8	237.5	12.99	9.57	7.5	17.07	414	27.17
	变异系数	14%	57%	46%	33%	50%	20%	10%	33%
	百分比均值/%	91.34	71.25	44.52	72.36	50.09	77.04	99.88	75.66

重金属元素的前 4 种形态即可提取态大小顺序为: $\text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Ti}$ 。Mn 的可提取态量最高, 为总量的 18%~97%, Pb、Cu 分别为 19%~87%、9%~95%。与北京市土壤背景值相比, Mn、Cu 超北京市土壤背景的比率均大于 96%, Pb 是剧毒物质, 因此密云水库表层沉积物中 Mn、Pb、Cu 存在较强的潜在环境危害, 管理部门应着重注意。

2.4 潜在风险评价

2.4.1 重金属富集因子

富集因子是评价人类活动对沉积物中重金属富集程度影响的参数, 为减少采样和制备过程中人为影响以及保证各指标间的可比性与等效性, 选性质较稳定(如 Sc、Mn、AlFe、Ca)的参比元素为参考标准, 本文选 Ti 为参考标准, 对测试样品中元素进行归一化处理^[31-32]。计算公式如下:

$$EF = \frac{(C_{\text{ref}}/C_n)_{\text{sample}}}{(C_{\text{ref}}/C_n)_{\text{baseline}}}$$

式中: C_n 为元素 n 的浓度; C_{ref} 为参比元素的浓度; sample 和 baseline 分别表示样品和背景。

Sutherland^[33]将重金属污染分为 5 个级别(表 4)。

本文中除 Ti、V 用中国土壤环境背景值来代替外^[34], 其余重金属元素均选北京市土壤背景值做参比, 结果如图 3。北京密云水库沉积物中重金属的平均富集程度排序为: $\text{Hg} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{As} > \text{Ni} > \text{V} > \text{Pb}$ 。Hg 富集程度最大, 平均富集系数为 3.22, 各采样点都达到了轻微污染级, 近 80% 的采样点属于中度污染或重度污染; Cr、Cd、Cu 平均富集系数相差不大, 分别为 2.55、2.42、2.01。除 Cu 之外, Cr、Cd 的近 90% 采样点均属中度污染水平。因此, 相比其他元素, Hg、Cr、Cd、Cu 明显受到了人为污染。由于近年北京地区大旱, 密云水库水位急剧下降, 水体与沉积物的物理化学条件发生很大变化, 易使沉积物中富集的汞激活, 重新进入上覆水体形成再次污染, 必须对密云水库沉积物汞污染加以高度重视^[35]。

绝大多数重金属元素在水库西部(点 5、7)富集系数很高, 推测原因是该处存在娱乐场所和度假村等人为扰动。在 14、21 处的绝大多数重金属元素富集系数也很高, 分别受牯牛河流域金矿尾矿以及水流作用减弱条件下重金属元素沉积在悬浮颗粒物上所致。其他元素的富集系数都较低, 只有少部分的点其富集系

表 4 富集因子分级表

Table 4 Judge standard of contamination degree by enrichment factor

级别	EF	污染程度
1	<2	EF<1 为无污染;1<EF<2 为轻微污染
2	2~5	中度污染
3	5~20	显著污染
4	20~40	强烈污染
5	>40	极强污染

数超过 2,但超出幅值不大,基本处于无污染或轻微污染水平,人为污染程度削弱。

2.4.2 风险评价编码法

风险评价准则(RAC)是基于沉积物中重金属的不同存在形态对其有不同的结合力而提出的,是将可交换态和碳酸盐结合态视为重金属的有效部分,通过计算两部分和占总量的比例来评价沉积物中重金属的有效性,进而对其环境风险进行评价。为了定量评估,风险评价准则法将重金属中可交换态和碳酸盐结合态所占总量比例分为 5 个等级^[36],见表 5。

沉积物中重金属潜在风险指数如图 4 所示。Cr, 0.22%~0.75%;Cu, 2.17%~10.60%;Mn, 7.99%~48.60%;Ni, 0.83%~5.34%;Pb, 3.42%~22.01%;V, 0.20%~2.30%;Ti, 0.002%~0.02%;Zn, 2.27%~12.35%。其中,Cr、Ti 对

环境无风险;Ni、V 处于从无风险到低风险水平;Pb、Zn、Cu 属从低风险到中等风险级,但大部分采样点仍处于低风险等级。Mn 除点 18 外,其余都处于中等风险甚至高风险等级。虽然大多数重金属元素的总量在点 3、4、14、21、22 有明显的富集,但除 Cr、Ti 对环境无风险外,只有 Mn 和 Pb 在这些地点存在中高等级的风险程度。此外,在点 15 处 Cu、Mn、Pb、Zn 处于中或高风险水平,推测是牯牛河流域内金矿尾砂堆放点较多,矿业废水的排放和尾矿砂的淋滤作用所致,其他地点均很低。

各重金属元素平均生态风险系数由强到弱为: Mn>Pb>Zn>Cu>Ni>V>Cr>Ti。

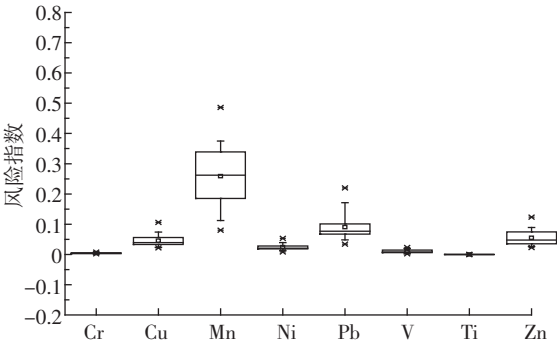


图 4 沉积物中重金属潜在风险指数

Figure 4 Potential risk index of heavy metals in sediments

表 5 风险评价准则分级表

Table 5 Risk assessment criteria for grading table

风险等级	碳酸盐结合态和可交换态百分比%
无风险	<1
低风险	1~10
中等风险	11~30
高风险	31~50
极高风险	>50

3 结论

(1)研究区内重金属元素(除 Pb、Ti 外)含量绝大多数采样点均超过北京市土壤背景值,各元素含量排序为 Ti>Mn>V>Zn>Cr>Ni>Cu>Pb>As>Cd>Hg。Cd、Pb、V、As、Mn 高值出现在水库西南部,Cr、Ni、Hg 和 Zn 高值出现在水库中部,Cu 和 Ti 在水库东南部含量最高。

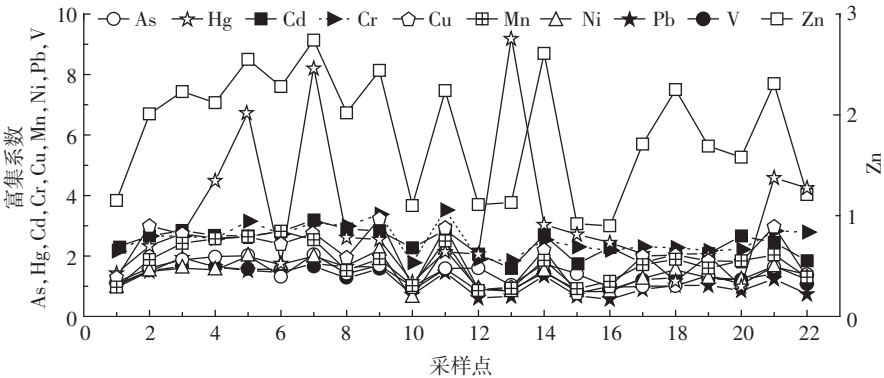


图 3 北京密云水库表层沉积物各重金属的富集系数

Figure 3 Enrichment factor of heavy metal in sediments of Beijing water source

(2)相关性分析结果表明,Zn、V、Cu、Mn、Pb、Ni含量之间存在显著正相关,表明这些元素有着相同的人为和自然污染源。

(3)重金属形态分析结果表明,重金属元素(除Mn外)都以残渣态为主。重金属元素可提取态大小顺序为:Mn>Pb>Cu>Ni>Zn>V>Cr>Ti。结合Mn、Pb、Cu超北京市土壤背景值的比率,得出Mn、Pb、Cu存在较强的潜在环境危害。

(4)潜在风险评价结果表明,研究区内生态风险系数由强到弱为:Mn>Pb>Zn>Cu>Ni>V>Cr>Ti。其中,Cr、Ti对环境无风险;Ni、V处于从无风险到低风险水平;Cu、Pb、Zn处于从低风险到中等风险水平。大部分采样点仍处于低风险等级。

参考文献:

- [1] Kaushik A, Kansal A, Santosh, et al. Heavy metal contamination of river Yamuna, Haryana, India: Assessment by metal enrichment factor of the sediments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(1): 265-270.
- [2] 桑稳姣, 程建军, 姜应和. 武汉墨水湖底泥中总氮、总磷污染特征分析[J]. 中国给水排水, 2008, 24(5): 45-47.
SANG Wen-jiao, CHENG Jian-jun, JIANG Ying-he. Analysis on pollution characteristics of TN and TP in Moshui Lake sediment [J]. *China Water & Wastewater*, 2008, 24(5): 45-47.
- [3] 杨雪贞, 樊曙先, 汤莉莉, 等. 外秦淮河表层底泥中 Pb, Cu 和 Zn 与 PAHs 的复合污染[J]. 环境化学, 2008, 27(4): 520-522.
YANG Xue-zhen, FAN Shu-xian, TANG Li-li, et al. Combined pollution of Pb, Cu, Zn and PAHs in surface sediments of Wai Qinhuai River [J]. *Environmental Science*, 2008, 27(4): 520-522.
- [4] Oyewale A O, Musa I. Pollution assessment of the lower basin of Lakes Kainji/Jebba, Nigeria: Heavy metal status of the waters, sediments and fishes[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2006, 28(3): 273-281.
- [5] 戴树桂. 环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 229.
DAI Shu-gui. Chemistry of the environment[M]. Beijing: Higher Education Press, 2000: 229.
- [6] 廖海军. 北京市密云水库上游土壤重金属污染调查评价[J]. 城市地质, 2007, 2(3): 31-34.
LIAO Hai-jun. Investigation and assessment of pollution of heavy metals in the soil of the upstream area of Miyun reservoir, Beijing[J]. *City Geology*, 2007, 2(3): 31-34.
- [7] 朱先芳, 唐 磊, 季宏兵, 等. 北京北部水系沉积物中重金属的研究[J]. 环境科学学报, 2010, 30(12): 2553-2562.
ZHU Xian-fang, TANG Lei, JI Hong-bing, et al. Analysis of heavy metals in sediments of the water system in the north of Beijing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30(12): 2553-2562.
- [8] 尚林源, 孙然好, 汲玉河, 等. 密云水库入库河流沉积物重金属的风险评价[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(12H): 344-348.
SHANG Lin-yuan, SUN Ran-hao, JI Yu-he, et al. Risk assessment on heavy metals in sediments of rivers flowing into Miyun Reservoir[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 34(12H): 344-348.
- [9] 刘俊华, 王文华, 彭 安. 土壤中汞生物有效性的研究[J]. 农业环境保护, 2000, 19(4): 216-220.
LIU Jun-hua, WANG Wen-hua, PENG An. Bioavailability of mercury in soil[J]. *Agro-environmental Protection*, 2000, 19(4): 216-220.
- [10] 王亚平, 鲍征宇, 侯书恩. 尾矿库周围土壤中重金属存在形态特征研究[J]. 岩矿测试, 2000, 19(1): 7-13.
WANG Ya-ping, BAO Zheng-yu, HOU Shu-en. Study on characteristics of heavy metal species in the soils near the tailings [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2000, 19(1): 7-13.
- [11] 黄兴星, 朱先芳, 唐 磊, 等. 北京市密云水库上游金铁矿区土壤重金属污染特征及对比研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(6): 1520-1528.
HUANG Xing-xing, ZHU Xian-fang, TANG Lei, et al. Pollution characteristics and their comparative study of heavy metals in the gold and iron mine soil of the upstream area of Miyun Reservoir, Beijing[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(6): 1520-1528.
- [12] Tang Z, Yang Z, Shen Z, et al. Distribution and sources of organochlorine pesticides in sediments from typical catchment of the Yangtze River, China[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, 53: 303-312.
- [13] Akcaay H, Oguz A, Karapire C. Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments[J]. *Water Research*, 2003, 37: 813-822.
- [14] 李廷芳, 刘宝元. 北京地区土壤背景值图的编制[J]. 地理学报, 1989, 44(1): 11-22.
LI Ting-fang, LIU Bao-yuan. Mapping of soil background content in Beijing area[J]. *Acta Geographica Sinica*, 1989, 44(1): 11-22.
- [15] 陈同斌, 郑袁明, 陈 煌, 等. 北京土壤重金属含量背景值的系统研究[J]. 环境科学, 2004, 25(1): 117-122.
CHEN Tong-bin, ZHENG Yuan-ming, CHEN Huang, et al. Background concentrations of soil heavy metals in Beijing[J]. *Environmental Science*, 2004, 25(1): 117-122.
- [16] 高彦鑫, 冯金国, 唐 磊, 等. 密云水库上游金属矿区土壤中重金属形态分布及风险评价[J]. 环境科学, 2012, 33(5): 1707-1717.
GAO Yan-xin, FENG Jin-guo, TANG Lei, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in iron and gold mine soil of Miyun Reservoir Upstream[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(5): 1707-1717.
- [17] 陈静生. 中国水环境重金属研究[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993: 387.
CHEN Jing-sheng. Research of heavy metal of China's water environment[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1993: 387.
- [18] KOT A, Namiesnik J. The role of speciation in analytical chemistry[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2000, 19(2/3): 69-79.
- [19] 王 海, 王春霞, 王子健. 太湖表层沉积物中重金属的形态分析[J]. 环境化学, 2002, 21(5): 430-435.
WANG Hai, WANG Chun-xia, WANG Zi-jian. Speciations of heavy metals in surface sediment of Taihu Lake[J]. *Environmental Chemistry*, 2002, 21(5): 430-435.

- [20] Rodriguez L, Ruiz E, Alonso-Azcarate J, et al. Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb-Zn mine in Spain [J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 90(2): 1106-1116.
- [21] 罗燕, 秦延文, 等. 大伙房水库沉积物重金属形态分析及污染特征[J]. 环境科学研究, 2011, 24(12): 1370-1377.
LUO Yan, QIN Yan-wen, et al. Speciation and pollution characteristics of heavy metals in the sediment of Dahuofang Reservoir[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2011, 24(12): 1370-1377.
- [22] 郭平, 张毅军, 万婷婷, 等. 长春市土壤中 Pb 含量、化学形态和空间分布及其影响因素 [J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2006, 36(增刊): 113-118.
GUO Ping, ZHANG Yi-jun, WAN Ting-ting, et al. Heavy metal content, spatial distribution of speciation and influencing factors in urban soils of Changchun City[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 2006, 36(Suppl): 113-118.
- [23] 张玮萍, 许超, 夏北成, 等. 尾矿区污染土壤中重金属的形态分布及其生物有效性[J]. 湖南农业科学, 2010(1): 54-56, 59.
ZHANG Wei-ping, XU Chao, XIA Bei-cheng, et al. Species distribution and biological effectiveness of heavy metals in contaminated soils of mine Tailing Area[J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2010(1): 54-56, 59.
- [24] Li Xiang-dong, Thornton Iain. Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(15): 1693-1706.
- [25] Gonzalez M J, Ramos L, Hernandez L M. Distribution of trace metals in sediments and the relationship with their accumulation in earthworms [J]. *Int J Environ Anal Chem*, 1994, 57: 135-150.
- [26] 陈静生, 董林, 邓宝山, 等. 铜在沉积物各项中分配的实验模拟与数值研究-以鄱阳湖为例[J]. 环境科学学报, 1987, 7(2): 140-149.
CHEN Jing-sheng, DONG Lin, DENG Bao-shan, et al. Modeling study on copper partitioning in sediments: A case study of Poyang Lake[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1987, 7(2): 140-149.
- [27] 张立成, 董文江, 郑建勋, 等. 湘江河流沉积物重金属的形态类型及其形成因素[J]. 地理学报, 1983, 38(1): 54-64.
ZHANG Li-cheng, DONG Wen-jiang, ZHENG Jian-xun, et al. The metal form and form factors of heavy metals in the Xiangjiang River sediments[J]. *Acta Geographica Sinica*, 1983, 38(1): 54-64.
- [28] Pempkowiak J, Sikora A, Biemacka E. Speciation of heavy metals in marine sediments vs. their bioaccumulation by Mussels[J]. *Chemosphere*, 1999, 39(2): 313-321.
- [29] Maiz I, Arambarri I, Garcia R. Evaluation of heavy metal availability in polluted soils by two sequential extraction procedures using factor analysis[J]. *Environmental Pollution*, 2000, 110(1): 3-9.
- [30] Pueyo M, Lopex-Sanchez J F, Rauret G. Assessment of CaCl_2 , NaNO_3 and NH_4NO_3 extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 504(2): 217-226.
- [31] Loska K, et al. Metal Contamination of farming soils affected by industry[J]. *Environment International*, 2004, 30: 159-165.
- [32] RUB IO B, et al. Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Riade Vigo(NW Spain): An assessment of metal pollution [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2000, 40(11): 968-980.
- [33] Sutherland R A. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii [J]. *Environmental Geology*, 2000, 39(6): 611-627.
- [34] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究[J]. 环境科学, 1991, 12(4): 12-20.
WEI Fu-sheng, CHEN Jing-sheng, WU Yan-yu, et al. Study on the background contents on 61 elements of soils in China[J]. *Environmental Science*, 1991, 12(4): 12-20.
- [35] 庄敏, 贾洪武, 等. 北京密云水库沉积物中汞的存在形式研究[J]. 环境保护科学, 2005, 31(131): 23-25.
ZHUANG Min, JIA Hong-wu et al. Study on existent form of mercury in sediments of Miyun Reservoir, Beijing [J]. *Environmental Protection Science*, 2005, 31(131): 23-25.
- [36] 董丽华, 李亚男, 常素云, 等. 沉积物中重金属的形态分析及风险评价[J]. 天津大学学报, 2009, 42(12): 1112-1117.
DONG Li-hua, LI Ya-nan, CHANG Su-yun, et al. Fraction distribution and risk assessment of heavy metals in sediments[J]. *Transactions of Tianjin University*, 2009, 42(12): 1112-1117.